

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/013269

International filing date: 20 July 2005 (20.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-211782  
Filing date: 20 July 2004 (20.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 25 August 2005 (25.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 7 月 2 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 1 1 7 8 2

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 2 1 1 7 8 2

出 願 人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 8 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	2033760066
【あて先】	特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】	C01B 3/38 C01B 3/48 C10K 3/04 H01M 8/06
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	鶴飼 邦弘
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	田口 清
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	脇田 英延
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	藤原 誠二
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	可児 幸宗
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	近藤 由美
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100065868
【弁理士】	
【氏名又は名称】	角田 嘉宏
【電話番号】	078-321-8822
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106242
【弁理士】	
【氏名又は名称】	古川 安航
【電話番号】	078-321-8822
【選任した代理人】	
【識別番号】	100110951
【弁理士】	
【氏名又は名称】	西谷 俊男
【電話番号】	078-321-8822
【選任した代理人】	
【識別番号】	100114834
【弁理士】	
【氏名又は名称】	幅 慶司
【電話番号】	078-321-8822

【選任した代理人】

【識別番号】 100122264

【弁理士】

【氏名又は名称】 内山 泉

【電話番号】 078-321-8822

【選任した代理人】

【識別番号】 100125645

【弁理士】

【氏名又は名称】 是枝 洋介

【電話番号】 078-321-8822

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006220

【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0400644

**【書類名】 特許請求の範囲**

**【請求項 1】**

水蒸気改質反応によって原料を一酸化炭素と水と水素とを含む改質ガスに改質する改質器と、

前記改質ガス中の一酸化炭素と水蒸気とが変成反応する変成器と、

前記改質器に前記水を供給する水供給手段と、

前記改質器に前記原料を供給する原料供給手段と、

制御装置とを備え、

前記制御装置は、前記変成反応の停止回数をカウントし、前記停止回数に応じて、前記変成器を流通する改質ガスの温度あるいはS/C比を上昇させる、水素生成装置。

**【請求項 2】**

前記変成器に流入する前記改質ガスを冷却及び加熱する前記改質ガス温度調節手段を備え、

前記制御装置は、前記改質ガス温度調節手段を制御することにより、前記停止回数に応じて、前記改質ガスの温度を上昇させる、請求項 1 に記載の水素生成装置。

**【請求項 3】**

前記制御装置は、前記水供給手段及び前記原料供給手段を制御することにより、前記停止回数に応じて、前記改質ガスのS/C比を上昇させる、請求項 1 に記載の水素生成装置。

**【請求項 4】**

前記変成器に流入する前記改質ガスを冷却及び加熱する前記改質ガス温度調節手段を備え、

前記制御装置は、前記改質ガス温度調節手段を制御することにより、前記停止回数と前記変成器あるいは前記水素生成装置の累積運転時間とに応じて、前記改質ガスの温度を上昇させる、請求項 1 に記載の水素生成装置。

**【請求項 5】**

前記制御装置は、前記水供給手段及び前記原料供給手段を制御することにより、前記停止回数と前記変成器あるいは前記水素生成装置の累積運転時間とに応じて、前記改質ガスのS/C比を上昇させる、請求項 1 に記載の水素生成装置。

**【請求項 6】**

前記変成器の前記改質ガス入口において前記改質ガスの温度を検出する温度検出器をさらに備え、

前記制御装置は、前記変成器あるいは前記水素生成装置の停止後の再起動時において、前記温度検出器の検出値を取得し、該検出値を結露の温度条件と比較し、該結露の温度条件に合致する場合に前記停止回数をカウントする、請求項 1 に記載の水素生成装置。

**【請求項 7】**

前記制御装置は、前記停止回数に対応する制御温度データを予め記憶し、

前記制御装置は、前記停止回数に応じて、前記制御温度データから制御温度を選択し、前記改質ガスの温度が前記制御温度になるように前記改質ガス温度調節手段を制御する、請求項 2 に記載の水素生成装置。

**【請求項 8】**

前記制御装置は、前記停止回数に対応する制御S/C比データを予め記憶し、

前記制御装置は、前記停止回数に応じて、前記制御S/C比データから制御S/C比を選択し、前記改質ガスのS/C比が前記制御S/C比となるように前記水供給手段及び前記原料供給手段を制御する、請求項 3 に記載の水素生成装置。

**【請求項 9】**

前記制御装置は、前記停止回数と前記変成器あるいは前記水素生成装置の累積運転時間とをカウントし、

前記停止回数と前記累積運転時間との双方に応じて、前記制御温度データから制御温度を選択し、前記検出温度器の検出温度が前記制御温度になるように前記改質ガス温度調節

手段を制御する、請求項 7 に記載の水素生成装置。

【請求項 1 0】

前記制御装置は、前記停止回数と前記変成器あるいは前記水素生成装置の累積運転時間とをカウントし、

前記停止回数と前記累積運転時間との双方に応じて、前記制御 S/C 比データから制御 S/C 比を選択し、前記改質ガスの S/C 比が前記制御 S/C 比となるように前記水供給手段及び前記原料供給手段を制御する、請求項 8 に記載の水素生成装置。

【請求項 1 1】

前記制御装置は、前記停止回数と前記累積運転時間との双方に対応する制御温度データを記憶し、前記停止回数と前記累積運転時間との双方に応じて、前記制御温度データから制御温度を選択し、前記検出温度器の検出温度が前記制御温度になるように前記改質ガス温度調節手段を制御する、請求項 9 に記載の水素生成装置。

【請求項 1 2】

前記制御装置は、前記停止回数と前記累積運転時間との双方に対応する制御 S/C 比データを記憶し、前記停止回数と前記累積運転時間との双方に応じて、前記制御 S/C 比データから制御 S/C 比を選択し、前記改質ガスの S/C 比が前記制御 S/C 比となるように前記水供給手段及び前記原料供給手段を制御する、請求項 1 0 に記載の水素生成装置。

【請求項 1 3】

前記変成器流通後の改質ガスに酸化剤を加える酸化剤供給手段と、

前記酸化剤が加えられた前記改質ガス中の一酸化炭素と前記酸化剤とが選択酸化反応する一酸化炭素選択酸化器とをさらに備え、

前記制御装置は、前記制御温度に対応する前記変成反応後の改質ガスの一酸化炭素濃度データを予め記憶し、

前記制御装置は、前記制御温度に応じて、前記一酸化炭素濃度データから一酸化炭素濃度を選択し、前記一酸化炭素濃度と前記改質ガス流量とから制御酸化剤流量を演算し、前記制御酸化剤流量を前記改質ガスに加えるよう前記酸化剤供給手段を制御する、請求項 7 に記載の水素生成装置。

【請求項 1 4】

前記変成器流通後の改質ガスに酸化剤を加える酸化剤供給手段と、

前記酸化剤が加えられた前記改質ガス中の一酸化炭素と前記酸化剤とが選択酸化反応する一酸化炭素選択酸化器とをさらに備え、

前記制御装置は、前記制御 S/C 比に対応する前記変成反応後の改質ガスの一酸化炭素濃度データを予め記憶し、

前記制御装置は、前記制御 S/C 比に応じて、前記一酸化炭素濃度データから一酸化炭素濃度を選択し、前記一酸化炭素濃度と前記改質ガス流量とから制御酸化剤流量を演算し、前記制御酸化剤流量を前記改質ガスに加えるよう前記酸化剤供給手段を制御する、請求項 8 に記載の水素生成装置。

【請求項 1 5】

前記改質ガス温度調節手段は、前記改質器と前記変成器とを連通する改質ガス流路の前記改質ガスと水とを熱交換して該改質ガスの温度を調節するように構成され、

前記熱交換後の水が前記改質器に供給される、請求項 2 に記載の水素生成装置。

【請求項 1 6】

燃料電池と、

請求項 1 に記載の水素生成装置とを有し、

前記水素生成装置は、前記燃料電池に前記変成器を通過した改質ガスを前記燃料ガスとして供給し、

前記水素生成装置は、前記燃料電池に連動して起動停止し、前記燃料電池の発電出力に応じて前記燃料ガスの供給量を調節する、燃料電池システムであって、

前記変成器あるいは前記水素生成装置の停止回数は、前記燃料電池の停止回数である、燃料電池システム。

【請求項 17】

燃料電池と、

請求項 9 又は 10 に記載の水素生成装置とを有し、

前記水素生成装置は、前記燃料電池に前記変成器を通過した改質ガスを前記燃料ガスとして供給し、

前記水素生成装置は、前記燃料電池に連動して起動停止し、前記燃料電池の発電出力に応じて前記燃料ガスの供給量を調節する、燃料電池システムであって、

前記累積運転時間は、前記燃料電池の累積運転時間である、燃料電池システム。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素生成装置及び燃料電池システム

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素生成装置及び燃料電池システムに関する。特に触媒作用による変成反応を行い、かつ起動停止を繰り返す、水素生成装置及び燃料電池システムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、炭化水素系の燃料を水蒸気改質して得られる改質ガス中の一酸化炭素（以下、C Oと表記する）を低減させる方法として、水蒸気とC Oとの水性シフト反応（以下、「変成反応」と表記する）を促進させる方法がある。具体的には、白金、ルテニウム、ロジウム等の貴金属系触媒、Cu-Zn触媒、Fe-Cr触媒などの触媒を用いて、変成反応温度条件下において改質ガスと水蒸気との混合気の変成反応を促進させる方法が一般的である。

【0003】

また、変成反応の変成反応温度条件は、100℃乃至250℃程度である。しかし、前記触媒は、使用環境や使用時間の経過に従い、活性が低下し、特に、低温での触媒活性の低下が顕著になってくる。このため、触媒活性を維持する水素生成装置が提案されている。具体的には、触媒活性の低下時に、水の流量を増加、改質ガスの流量を減少、あるいは、触媒の温度を上昇させるように動作する水素生成装置である（例えば、特許文献1参照）。そして、その触媒活性の低下の判定には、一酸化炭素センサーを用いる技術（特許文献1参照）、あるいは簡便にそのような判定をする判定装置として、水素生成装置の所定の部位の温度変化を利用する判定装置（特許文献2参照）が提案されている。

【特許文献1】 再表02／026620号公報

【特許文献2】 特開2003-217636号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、温度変化によって変成反応の触媒活性の低下を簡便に判定する判定装置及びそれを備える水素生成装置には、より一層の信頼性の向上が必要となっている。例えば、水素生成装置の所定の部位の温度変化を利用した判定装置においては、改質ガスの流量により温度変化が大きく生じることがある。こうした信頼性の低下は、不必要な触媒温度、水流量、改質ガス流量等の調節につながり、水素生成装置の性能低下を招く結果となる。したがって、水素生成装置の性能寿命向上の方法には改善の余地が残っている。

【0005】

本発明は、上記のような課題を解決するためになされたもので、信頼性が高くかつ簡便な方法によって、変成反応の触媒活性の低下に応じながらC Oの少ない改質ガスの供給性能を長く維持することができる水素生成装置及び燃料電池システムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するために、本発明に係る水素生成装置は、水蒸気改質反応によって原料を一酸化炭素と水と水素とを含む改質ガスに改質する改質器と、前記改質ガスが、その内部において触媒に晒されながら流通し、前記改質ガス中の一酸化炭素と水蒸気とが変成反応する変成器と、前記改質器に前記水を供給する水供給手段と、前記改質器に前記原料を供給する原料供給手段と、制御装置とを備え、前記制御装置は、前記変成反応の停止回数をカウントし、前記停止回数に応じて、前記変成器を流通する改質ガスの温度あるいはS/C比を上昇させる（請求項1）。また、前記変成器に流入する前記改質ガスを冷却及び加熱する前記改質ガス温度調節手段を備え、前記制御装置は、前記改質ガス温度調節手段を制御することにより、前記停止回数に応じて、前記改質ガスの温度を上昇させるとよ



い（請求項２）。あるいは、前記制御装置は、前記水供給手段及び前記原料供給手段を制御することにより、前記停止回数に応じて、前記改質ガスのS/C比を上昇させるとよい（請求項３）。このような構成とすることで、変成反応の停止回数に基づいて変成反応温度あるいはS/C比が上昇されるので、信頼性が高くかつ簡便な方法によって変成反応の触媒活性の低下に応じながら、COの少ない改質ガスの供給性能を長く維持することができる。ここで、S/C比とは改質ガス中の水（H<sub>2</sub>O）と炭素（C）の分子及び原子量割合、すなわちスチーム／カーボン比のことを言う。

#### 【０００７】

前記変成器に流入する前記改質ガスを冷却及び加熱する前記改質ガス温度調節手段を備え、前記制御装置は、前記改質ガス温度調節手段を制御することにより、前記停止回数と前記変成器あるいは前記水素生成装置の累積運転時間とに応じて、前記改質ガスの温度を上昇させるとよい（請求項４）。あるいは、前記制御装置は、前記水供給手段及び前記原料供給手段を制御することにより、前記停止回数と前記変成器あるいは前記水素生成装置の累積運転時間とに応じて、前記改質ガスのS/C比を上昇させるとよい（請求項５）。このような構成とすることで、変成反応の停止回数及び累積運転時間に基づいて変成反応温度あるいはS/C比が上昇されるので、信頼性が高くかつ簡便な方法によって変成反応の触媒活性の低下に応じながら、COの少ない改質ガスの供給性能を長く維持することができる。

#### 【０００８】

前記変成器の前記改質ガス入口において前記改質ガスの温度を検出する温度検出器をさらに備え、前記制御装置は、前記変成器あるいは前記水素生成装置の停止後の再起動時において、前記温度検出器の検出値を取得し、該検出値を結露の温度条件と比較し、該結露の温度条件に合致する場合に前記停止回数をカウントするとよい（請求項６）。このように構成すると、不必要な温度あるいはS/C比の上昇を抑制することができるので、変成反応後の改質ガスのCO濃度をより低く維持することができる。

#### 【０００９】

前記制御装置は、前記停止回数に対応する制御温度データあるいは制御S/C比データを予め記憶し、前記制御装置は、前記停止回数に応じて、前記制御温度データあるいは前記制御S/C比データから制御温度あるいは制御S/C比を選択して、前記改質ガスの温度が前記制御温度になるように前記改質ガス温度調節手段を制御、あるいは前記改質ガスのS/C比が前記制御S/C比となるように前記水供給手段及び前記原料供給手段を制御するとよい（請求項７，８）。このように構成すると、変成反応の触媒活性の低下を予測して、変成反応温度あるいはS/C比の上昇をより的確に調節することができるので、変成反応後の改質ガスのCO濃度をより低く維持することができる。

#### 【００１０】

前記制御装置は、前記停止回数と前記変成器あるいは前記水素生成装置の累積運転時間とをカウントし、

前記停止回数と前記累積運転時間との双方に応じて、前記制御温度データあるいは前記制御S/C比データから制御温度あるいは制御S/C比を選択して、前記検出温度器の検出温度が前記制御温度になるように前記改質ガス温度調節手段を制御、あるいは前記改質ガスのS/C比が前記制御S/C比となるように前記水供給手段及び前記原料供給手段を制御するとよい（９，１０）。このように構成すると、累積運転時間に伴う、触媒活性の低下も重畳して変成反応を調節できるので、変成反応温度あるいはS/C比の上昇をより的確に調節することができ、変成反応後の改質ガスのCO濃度をより低く維持することができる。

前記制御装置は、前記停止回数と前記累積運転時間との双方に対応する制御温度データあるいは制御S/C比データを記憶し、前記停止回数と前記累積運転時間との双方に応じて、前記制御温度データあるいは前記制御S/C比データから制御温度あるいは制御S/C比を選択して、前記検出温度器の検出温度が前記制御温度になるように前記改質ガス温度調節手段を制御、あるいは前記改質ガスのS/C比が前記制御S/C比となるように前

記水供給手段及び前記原料供給手段を制御するとよい（請求項 11、12）。このような構成とすると、変成反応の触媒活性の低下を予測して、変成反応温度あるいは S/C 比の上昇をより的確に調節することができる。

#### 【0011】

さらに、前記変成器流通後の改質ガスに酸化剤を加える酸化剤供給手段と、前記酸化剤が加えられた前記改質ガス中の一酸化炭素と前記酸化剤とが選択酸化反応する一酸化炭素選択酸化器とをさらに備え、前記制御装置は、前記制御温度あるいは前記制御 S/C 比に対応する前記変成反応後の改質ガスの一酸化炭素濃度データを予め記憶し、前記制御装置は、前記制御温度あるいは前記制御 S/C 比に応じて、前記一酸化炭素濃度データから一酸化炭素濃度を選択し、前記一酸化炭素濃度と前記改質ガス流量とから制御酸化剤流量を演算し、前記制御酸化剤流量を前記改質ガスに加えるよう前記酸化剤供給手段を制御するとよい（請求項 13、14）。このように構成すると、制御温度あるいは制御 S/C 比に対応する変成反応後の改質ガスの CO 濃度を予測しながら一酸化炭素選択酸化反応を遂行することができるので、より CO 濃度の低い改質ガスを供給することができる。

#### 【0012】

前記改質ガス温度調節手段は、前記改質器と前記変成器とを連通する改質ガス流路の前記改質ガスと水とを熱交換して該改質ガスの温度を調節するように構成され、前記熱交換後の水が前記改質器に供給されるとよい（請求項 15）。このように構成することで、改質器に供給される水温は上昇するので、改質器において水を気化させるエネルギーが軽減され、加熱器に投入するエネルギーを少なくすることができ、水素生成装置のエネルギー効率を高くすることができる。

#### 【0013】

本発明に係る燃料電池システムは、燃料電池と、請求項 1 に記載の水素生成装置とを有し、前記水素生成装置は、前記燃料電池に前記変成器を通過した改質ガスを前記燃料ガスとして供給し、前記水素生成装置は、前記燃料電池に連動して起動停止し、前記燃料電池の発電出力に応じて前記燃料ガスの供給量を調節する、燃料電池システムであって、前記変成器あるいは前記水素生成装置の停止回数は、前記燃料電池の停止回数である（請求項 16）。このように構成すると、水素生成装置は燃料電池に連動するので、燃料電池システムの動作を効率的かつ合理的に構成することができる。

#### 【0014】

本発明に係る燃料電池システムは、燃料電池と、請求項 9 又は 10 に記載の水素生成装置とを有し、前記水素生成装置は、前記燃料電池に前記変成器を通過した改質ガスを前記燃料ガスとして供給し、前記水素生成装置は、前記燃料電池に連動して起動停止し、前記燃料電池の発電出力に応じて前記燃料ガスの供給量を調節する、燃料電池システムであって、前記累積運転時間は、前記燃料電池の累積運転時間である（請求項 17）。このように構成すると、水素生成装置は燃料電池に連動するので、燃料電池システムの動作を効率的かつ合理的に構成することができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

以上のように、本発明に係る水素生成装置及び燃料電池システムは、変成反応の停止回数に基づいて変成反応条件を調節するので、信頼性が高くかつ簡便な方法によって、変成反応の触媒活性の低下に応じながら CO の少ない改質ガスの供給性能を長く維持することができるという効果を有する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0016】

以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。

#### 【0017】

（実施の形態 1）

図 1 は、本発明の実施の形態 1 に係る水素生成装置を模式的に示す構成図である。

#### 【0018】

水素生成装置 5 0 は、改質器 1 と、変成器 6 と、一酸化炭素選択酸化器 1 0 と、改質器 1 に原料を供給する原料流路 2 及び原料供給手段 2 A と、改質器 1 に水を供給すると水流路 3 及び水供給手段 3 A と、改質器 1 に熱を供給する加熱器 4 と、改質器 1 と変成器 6 とを連通する改質ガス流路 8 A と、改質ガス流路 8 A に配置された改質ガス冷却手段 5（改質ガス温度調節手段）と、変成器 6 及び一酸化炭素選択酸化器 1 0 を連通する改質ガス流路 8 B と、改質ガス流路 8 B に流入して改質ガスに空気（酸化剤）を添加予混合するように配置された空気流路 9 及び空気供給手段 9 A（酸化剤供給手段）と、一酸化炭素選択酸化器 1 0 及び外部の供給先（図示せず）を連通する改質ガス流路 8 C と、制御装置 1 2 とを有している。

#### 【 0 0 1 9 】

改質器 1 は、原料と水とを用いて水蒸気改質反応によって、原料を改質ガスに改質する反応器である。

#### 【 0 0 2 0 】

改質反応を進行させるための触媒には、R u がアルミナ担体に担持されて調製されたものが用いられている。

#### 【 0 0 2 1 】

原料には、天然ガス、L P G 等の炭化水素成分、メタノール等のアルコール、あるいはナフサ成分等が用いられている。ここでは、メタンを主成分とする天然ガスが用いられている。

#### 【 0 0 2 2 】

原料供給手段 2 A は、原料（天然ガス）の供給圧力を増加させるブースタと原料中の硫黄成分を低減する脱硫部とを有する構成としている。ここでは、脱硫部には、天然ガス中の硫黄系付臭成分を除去するゼオライト系吸着剤が充填されている。

#### 【 0 0 2 3 】

また、天然ガスをエタン、プロパン等他の原料に代替することも可能であり、さらには、専用の気化構成を用いることで、メタノール等のアルコール、あるいはナフサ成分等の液体原料も使用することができる。

#### 【 0 0 2 4 】

水供給手段 3 は、イオン交換後の水を供給するように構成されている。ここでは、ブランジャーポンプが用いられている。

#### 【 0 0 2 5 】

加熱器 4 は、火炎バーナーと、燃焼空気供給用のシロッコファンとを備える（図示せず）。加熱ガスには、原料である天然ガス、あるいは製造される改質ガスが用いられている（流路構成は図示せず）。

#### 【 0 0 2 6 】

改質ガス冷却手段 5 は、変成器 6 に流入する改質ガスを冷却するように構成されている。ここでは、改質ガス流路 8 A に配置され、空冷ファンによって改質ガス流路 8 A が空冷されるように構成されている。

#### 【 0 0 2 7 】

なお、ここでは改質器 1 から高温の改質ガスが変成器 6 に供給されるので、改質ガス冷却手段 5 は、改質ガスの温度調節として、改質ガスを冷却できるように構成されている。ところで、低温の改質ガスが変成器 6 に供給される実施の形態においては、改質ガス冷却手段は、改質ガス温度調節手段として改質ガスを加熱できるように構成される。例えば、ヒータが改質ガス流路 8 A を加熱するように構成される。

#### 【 0 0 2 8 】

また、ここでは、変成反応の温度制御は、改質ガスの温度を調節することによって行っているが、変成器 6 自体の温度を熱交換及びヒータによって調節するように構成してもよい。

#### 【 0 0 2 9 】

変成器 6 は、改質ガスが変成触媒体 6 A 内を流通するように構成され、変成反応が進行

する反応器である。ここでは、触媒には貴金属系触媒が用いられている。変成器 6 は、改質ガスの入口部分の温度を計測する入口側温度検出器 7 A と変成反応後の改質ガスの出口部分の温度を計測する出口側温度検出器 7 B とを備えている。

#### 【 0 0 3 0 】

空気供給手段 9 A は、一酸化炭素選択酸化反応をする前の改質ガスに空気を添加するように設置されている。したがって、一酸化炭素選択酸化器 1 0 の入口部あるいは変成器 6 の出口部に設置されてもよい。そして、改質ガス流路 8 B を流通する改質ガス中の C O 濃度に応じて、C O の選択酸化に必要な酸素量を供給することができるよう構成されている。ここでは、空気供給手段 9 A は、改質ガス流路 8 B に設置されている。また、空気供給手段 9 A には、エアーポンプが用いられている。

#### 【 0 0 3 1 】

一酸化炭素選択酸化器 1 0 は、触媒作用によって改質ガスの一酸化炭素選択酸化反応が進行する反応器である。ここでは、触媒にはルテニウム触媒がアルミナ担体に担持されて調製された直径 3 mm 程度の球状ペレット触媒が用いられている。

#### 【 0 0 3 2 】

制御装置 1 2 は、水素生成装置 5 0 の動作を制御するように構成されている。また、制御装置 1 2 は、マイコン等の演算器で構成されている。そして、C P U 等からなる演算制御部と、メモリ等からなる記憶部とを有して構成されている（図示せず）。

#### 【 0 0 3 3 】

ここでは、演算制御部は、改質器 1、変成器 6、一酸化炭素選択酸化器 1 0 の検出温度（具体的には、入口側温度検出器 7 A 及び出口側温度検出器 7 B。その他の温度検出器は図示せず）を利用して、原料供給手段 2 A、水供給路手段 3 A、空気供給手段 9 A、加熱器 4 及び改質ガス冷却手段 5 の動作を制御する。また、変成反応触媒体 6 A の累積運転時間 h 及び変成反応触媒体 6 A の停止回数 n を演算する。記憶部は、累積運転時間 h、停止回数 n 及び水素生成装置 5 0 の運転に必要なデータを記憶する。

#### 【 0 0 3 4 】

ここで、本明細書においては、制御装置とは、単独の制御装置だけでなく、複数の制御装置が協働して制御を実行する制御装置群をも意味する。よって、制御装置 1 2 は、単独の制御装置から構成される必要はなく、複数の制御装置が分散配置されていて、それらが協働して水素生成装置 5 0 の動作を制御するように構成されていてもよい。

#### 【 0 0 3 5 】

次に、水素生成装置 5 0 の運転時の動作について説明する。なお、ここでは、水素生成装置 5 0 の動作は制御装置 1 2 によって制御されることによって遂行される。

#### 【 0 0 3 6 】

まず、改質器 1 においては、加熱器 4、水供給手段 3 A 及び原料供給手段 2 A を動作させる。加熱器 4 には一定量の原料（すなわち、メタンを主成分とする天然ガス）を供給し燃焼させる。このとき、加熱器 4 に供給する燃焼用空気は、メタンの完全燃焼に必要な理論空気流量の 1.5 倍となるように供給する。これにより、改質器 1 内の触媒を加熱する。改質器 1 内の触媒の温度も 650℃ 程度となるように調整する。そして、水供給手段 3 A は、原料中の炭素原子 1 モルに対して、水分子が 3 モルとなるように水を供給する。原料供給手段 2 A は原料流路 2 経由して改質器 1 に原料を供給する。これにより、改質器 1 において原料の水蒸気改質反応が進行する。ここでは、原料である天然ガスの 85 乃至 95% 程度を水蒸気改質反応させることが可能となる。

#### 【 0 0 3 7 】

改質器 1 から排出される改質ガス中には、10 乃至 14% 程度（ドライガスベース）の C O が含まれる。この改質ガスは、改質ガス流路 8 A を経由して変成器 6 に供給される。

#### 【 0 0 3 8 】

改質ガス冷却手段 5 は、入口側温度検出器 7 A の入口側検出温度 T A あるいは出口側温度検出器 7 B の出口側検出温度 T B の少なくともいずれかに従って動作する。これによって、変成器 6 内の変成触媒体 6 A の温度が制御され、変成器 6 内において変成反応が進行

する。

【0039】

変成器6から排出される改質ガス中には、0.3乃至0.4%程度（ドライガスペース）のCOが含まれる。この改質ガスは、改質ガス流路8Bを経由して一酸化炭素選択酸化器10に供給される。

【0040】

空気供給手段9Aは空気流路9を通じて、改質ガス流路8Bを流通する改質ガスに空気を供給する。

【0041】

一酸化炭素選択酸化器10においては、一酸化炭素選択酸化反応が発熱反応であることから、一酸化炭素選択酸化器10内の温度が、一酸化炭素選択酸化反応に適する温度となるように空冷装置等（図示せず）を用いて制御される。ここでは、150℃に制御される。

【0042】

一酸化炭素選択酸化器10から排出される改質ガスは、改質ガス流路8Cを経由して外部、例えば燃料電池に供給される。ここでは、改質ガス流路8Cの改質ガスはCO濃度20ppm（ドライガスペース）程度にまで低減されている。

【0043】

次に、水素生成装置50の停止及び再起動時の動作について説明する。なお、ここでは、水素生成装置50の動作は制御装置12によって制御されることによって遂行される。

【0044】

まず、本件発明に想到した背景となる知見を説明する。

【0045】

発明者は、変成触媒体6Aの触媒活性は変成反応の停止回数によって低下することを見出した。以下、変成反応の停止回数と変成反応後の改質ガスのCO濃度との関係について説明する。

【0046】

図2は、図1の変成触媒体を用いた性能試験における、変成反応の停止回数と変成反応後の改質ガスのCO濃度との関係を示す図である。図においては、所定の停止回数n毎に変成反応後の改質ガスのCO濃度Xnを包絡線にして示している。

【0047】

この性能試験は、水素生成装置50を模擬した条件で行う。これにより、より的確な変成反応の停止回数と変成反応後の改質ガスのCO濃度との関係を取得することができる。ここでは、常圧固定層流通式反応管に変成触媒体6Aを設置してCO及び水蒸気を含む改質ガスを流通させている。そして、常圧固定層流通式反応管内の温度を一定に保ちつつ、変成反応の起動停止を繰り返し、所定の停止回数n（初期、500回、1000回及び4000回）後に、変成反応後の改質ガスのCO濃度Xnを計測した。また、常圧固定層流通式反応管内の温度を変化させて、性能試験を繰り返した。改質ガスは、水素生成装置50において変成器6に供給される改質ガスと同等の改質ガスとする。ここでは、10%（ドライガスペース）のCOを含み、かつ、S/C比が3相当に加湿された改質ガスを用いた。

【0048】

図に示すように、停止回数nの増加に従い、CO濃度Xnは上昇している。すなわち、触媒活性は停止回数nの増加に伴い低下している。特に、常圧固定層流通式反応管内の温度、すなわち変成反応温度が低温側に設定される場合ほど、触媒活性の低下は顕著である。また、水素生成装置50を用いて起動停止を繰り返しても、変成反応の温度、すなわち入口側検出温度TA及び出口側検出温度TBを低く設定する場合ほど変成反応後の改質ガスのCO濃度の顕著な上昇、すなわち触媒活性の低下が確認され、変成反応の温度を高く設定する場合には触媒活性の低下は軽微であった。なお、この性能試験においては、反応停止時には変成触媒体6Aは結露が生じる状態、すなわち、100℃未満の温度状態に冷

却していた。

#### 【0049】

この知見に基づき、水素生成装置50は、変成反応の停止回数 $n$ を、変成器6、あるいは水素生成装置50の停止回数 $n$ に置換して動作する。すなわち、停止回数 $n$ の増加に伴って変成器6の変成触媒体6Aの反応温度が高くなるように調整する。例えば、停止回数 $n$ が500回を超える度に10℃づつ変成反応の制御温度 $T_n$ を引き上げる。これによって、信頼性が高くかつ簡便な方法によって変成触媒体6Aの活性低下に応じながら、COの少ない改質ガスの供給性能を長く維持することができる。

#### 【0050】

さらに好ましくは、停止回数 $n$ と変成反応後の改質ガスのCO濃度 $X_n$ との関係を図2で示すような性能試験結果によって予め分析しておけば、よりの確な変成触媒体6Aの反応時の温度調節を実現することができる。これによって、制御温度 $T_n$ の上昇をよりの確に調節することができるので、変成反応後の改質ガスのCO濃度をより低く維持することができる。

#### 【0051】

ここでは、図2を利用して、所定の停止回数 $n$ においてCO濃度 $X_n$ が最低となる温度（制御温度 $T_n$ ）が決定される。ここで、図2は性能試験結果を包絡線に結線して示すように、性能試験結果からは、制御温度 $T_n$ を直ちに検出することは困難である。また、制御温度 $T_n$ を低めに決定すると反応停止時の結露発生の可能性が高まる。そこで、性能試験結果からCO濃度 $X_n$ が最低となると推定される温度範囲を見出し、その温度範囲における高めの温度に制御温度 $T_n$ を決定するようにする。こうして所定の停止回数 $n$ に応じて、最適な制御温度 $T_n$ を決定し、停止回数 $n$ とそれに対応する制御温度 $T_n$ とをデータベース化する。そして、そのデータベース（「 $n-T_n$ データベース」という）を水素生成装置50の運転制御に活用している。

#### 【0052】

ここでは、 $n-T_n$ データベースは、 $n=1$ の場合、 $T_1=180^{\circ}\text{C}$ 、 $n=500$ の場合、 $T_{500}=190^{\circ}\text{C}$ 、 $n=1000$ の場合、 $T_{1000}=200^{\circ}\text{C}$ 、 $n=2000$ の場合、 $T_{2000}=210^{\circ}\text{C}$ に作成されている。

#### 【0053】

これによって、停止回数 $n$ の増加に従い変成器6の変成反応温度はより合理的に制御される。

#### 【0054】

また、図2に示すように、制御温度 $T_n$ を高温側にシフトさせると変成反応の温度平衡条件から、変成反応後の改質ガスのCO濃度が変化する。しかし、変化の程度は比較的小さい。そこで、酸化剤（ここでは空気供給手段9Aによって供給される空気）の供給量が調節されることによって、一酸化炭素選択酸化部10においてCOの選択酸化反応が促進されて改質ガス流路8Cの改質ガスのCO濃度をより低減させることができる。

#### 【0055】

そこで、水素生成装置50は、制御温度 $T_n$ 及び改質ガス流量に基づいて空気供給手段9Aの供給空気流量 $Q$ を調整する。ここでは、以下ようにして調整している。

#### 【0056】

まず、停止回数 $n$ 及び $n-T_n$ データベースから特定される制御温度 $T_n$ に基づいて、図2に示すような変成触媒体6Aの性能試験結果から変成反応後の改質ガス、すなわち改質ガス流路8C中の改質ガスのCO濃度 $X_n$ を推定する。

#### 【0057】

改質ガス流量は、一酸化炭素選択酸化器10に供給される改質ガスの流量 $P$ を検出する。例えば、公知の流量計（図示せず）を、例えば、改質ガス流路8Bに設置して検出するようにしてもよい。ここでは、原料供給手段2A及び水供手段3Aの供給制御量と、改質反応の化学反応式と、制御温度 $T_n$ とから改質ガス流路8bの改質ガスの流量 $P$ を演算して求めている。

#### 【 0 0 5 8 】

そして、推定されたCO濃度 $X_n$ と改質ガス流量 $P$ とから改質ガス流量当たりのCOを完全に酸化するのに必要な酸素量をCOと酸素の酸化反応式に基づいて演算する。必要な酸素量から必要な酸化剤流量（ここでは空気流量）を演算する。この必要な酸化剤流量を制御空気流量 $Q_n$ としてもよい。しかし、より好ましくは、改質ガス中のCOと酸素との濃度の不均衡を考慮して、制御空気流量 $Q_n$ は、必要な酸素量の数倍の酸素（原子）量を供給するようにする。ここでは、必要な酸素量の4倍の酸素量を供給する空気流量を制御空気流量 $Q_n$ としている。

#### 【 0 0 5 9 】

そして、空気供給手段9Aの供給空気流量 $Q$ が制御空気流量 $Q_n$ となるように調整する。

#### 【 0 0 6 0 】

このような調整によって、一酸化炭素選択酸化部10におけるCOの選択酸化反応は促進され、改質ガス流路8Cの改質ガスのCO濃度への影響が軽減される。ここでは、予め、制御温度 $T_n$ に対応する一酸化炭素濃度 $X_n$ をデータベース化している。そして、そのデータベース（「 $T_n-X_n$ データベース」という）を水素生成装置50の運転制御に活用している。

#### 【 0 0 6 1 】

図3は、図1に係る水素生成装置の動作例を示すフローチャートである。

#### 【 0 0 6 2 】

まず、ステップS1において、制御装置12は、 $n-T_n$ データベース及び $T_n-X_n$ データベース（以下、2つのデータベースと総称する）を作成する。また、 $n=1$ に設定される。ここで、2つのデータベースは、変成触媒体6Aを用いた性能試験結果を利用して作成される。ここでは、2つのデータベースは制御装置12に記憶される。そして、停止回数 $n=1$ が制御装置12に記憶される。ここで、制御装置12には、 $n=1$ 及び2つのデータベースが予め記憶されているマイクロチップが組み込まれている。あるいは、制御装置12が入力部を有し、その入力部に $n=1$ が入力されるとともに、所定の停止回数 $n$ 、所定の停止回数 $n$ に対応する制御温度 $T_n$ 、制御温度 $T_n$ に対応するCO濃度 $X_n$ が入力され、これらを用いて制御装置12が2つのデータベースを作成し、かつ記憶するように構成してもよい。

#### 【 0 0 6 3 】

ステップS2において、制御装置12は、変成器6の起動を検出する。ここでは、変成器6の起動の検出は、水素生成装置50が制御装置12において入口側検出温度 $T_A$ の温度変化、すなわち温度低下から上昇への変化を検出することによって行っている。このように構成すると、変成反応の開始を直接的に検出できるので、より信頼性の高い水素生成装置50を実現することができる。あるいは、制御装置12が、水素生成装置50の起動を検出してよい。水素生成装置50の起動の検出は、水素生成装置50の起動スイッチによる起動信号、あるいは水素生成装置50と連動する燃料電池、工業用プラント等の起動信号を検出することによって行うとよい。このように構成すると、制御装置12の制御構造を簡略化することができる。

#### 【 0 0 6 4 】

ステップS3において、制御装置12は、 $n-T_n$ データベースから $T_n$ を選択する。

#### 【 0 0 6 5 】

ステップS4において、制御装置12は、入口側検出温度 $T_A=T_n$ となるように、水素生成装置50を制御する。ここでは、改質ガス冷却手段5の冷却能力の加減を制御する。

#### 【 0 0 6 6 】

ステップS5において、制御装置12は、 $T_n-X_n$ データベースから $X_n$ を選択する。

#### 【 0 0 6 7 】

ステップS 6において、制御装置12は、CO濃度 $X_n$ と改質ガス流量Pとから制御空気流量 $Q_n$ を演算する。

【0068】

ステップS 7において、制御装置12は、供給空気流量 $Q=Q_n$ となるように、水素生成装置50を制御する。ここでは、空気供給手段9Aの供給能力の加減を制御する。

【0069】

ステップS 8において、制御装置12は、変成器6の停止を検出する。ここでは、入口側検出温度TAの温度低下、すなわち、改質ガス冷却手段5を停止しても継続する温度低下を検出することによって行っている。このように構成すると、変成反応の停止を直接的に検出できるので、より信頼性の高い水素生成装置50を実現することができる。あるいは、制御装置12が水素生成装置50の停止を検出してもよい。水素生成装置50の停止の検出は、水素生成装置50の停止スイッチによる停止信号、あるいは、水素生成装置50と連動する燃料電池、工業用プラント等の停止信号を検出するとよい。このように構成すると、制御装置12の制御構造を簡略化することができる。

【0070】

ステップS 9において、制御装置12は、変成器6の再起動を検出する。ここでは、ステップS 2と同様にして行う。

【0071】

ステップS 10において、制御装置12は、停止回数 $n=n+1$ に再設定する。そして、ステップS 3に進み、上述のステップが繰り返される。

【0072】

以上の動作によって、水素生成装置50は、変成触媒体6Aの活性低下に対応してCO濃度の低い改質ガスの生成を長く継続することができる。

【0073】

なお、変成触媒体6Aが新規交換されれば、停止回数nは $n=1$ に設定し直される。

【0074】

〔変形例1〕

変形例1は、水素生成装置50の停止及び再起動時の動作における停止回数nのカウント条件を追加する変形例である。したがって、水素生成装置50の停止及び再起動時の動作以外には変更はないので、水素生成装置50の構成等の説明は省略する。

【0075】

まず、本件発明のうち変形例1に想到した背景となる知見を説明する。

【0076】

発明者は、上述の変成触媒体の性能試験結果をさらに詳しく分析した結果、変成反応停止時における変成触媒体6Aへの結露を防止した場合には変成反応の停止回数による触媒活性の低下が軽減されることを見出した。

【0077】

すなわち、変成器6は変成触媒体6Aの触媒の使用量が多く熱容量が大きいので、変成器6の反応再開時には、変成器6内の構造物の暖機に時間を要する。このため、改質ガス中の水蒸気が変成器6内で結露し、変成触媒体6Aに結露が生じるおそれがある。変成触媒体6Aは水に濡れると、触媒が酸化したり、あるいは、触媒粒子と触媒粒子を保持する担体との相互作用が弱まったりして触媒活性が低下する。変成触媒体6Aの反応時の温度が低いほど停止時において変成器6内の温度はより低下するので、変成触媒体6Aの結露現象は顕著になる。したがって、図2に示すような、変成触媒体6Aの反応時の温度が低温側に設定される場合ほど触媒活性の低下が顕著になる傾向は、変成触媒体6Aの結露が影響するものと考え、検証を行った。

【0078】

図4は、図2の性能試験を、変成反応停止時に結露が生じないように常圧固定層流通式反応管を保温しながら実施した場合の変成反応の停止回数と変成反応後のCO濃度との関係を示す図である。



#### 【0079】

図4と図2との対比からわかるとおり、同じ停止回数 $n = 4000$ でも触媒活性の低下は図4の方が小さいことが検証される。

#### 【0080】

この知見に基づき、水素生成装置50は、変成器6の停止状況、特に変成器6の放熱状況に応じて、変成器6あるいは水素生成装置50の停止回数 $n$ をカウントする。ここでは、入口側検出温度 $T_A$ 及び出口側検出温度 $T_B$ を利用して、停止時の変成器6内の放熱状況を検出する。そして、再起動に際し、変成触媒体6Aに結露が生じるほど温度低下してしまっていると判定される場合にのみ、停止回数 $n$ をカウントするようにする。これによって、不必要な制御温度 $T_n$ の上昇を抑制することができるので、変成反応後の改質ガスのCO濃度をより低く維持することができる。

#### 【0081】

ここで、変成触媒体6Aに結露が生じていると判定される場合は、変成触媒体6Aの温度を直接的あるいは間接的に検出することによって行う。ここでは、入口側検出温度 $T_A$ 及び出口側検出温度 $T_B$ を予め設定されている停止回数判定温度 $T_C$ と比較することによって行う。

#### 【0082】

図5は、変形例1に係る水素生成装置の動作例を示すフローチャートである。

#### 【0083】

図5において、ステップS9までは、図3のフローチャートと同様である。ステップS10において、制御装置12は、入口側検出温度 $T_A$ 及び出口側検出温度 $T_B$ と停止回数判定温度 $T_C$ とを比較する。そして、入口側検出温度 $T_A$ あるいは出口側検出温度 $T_B$ の少なくとも何れかが停止回数判定温度 $T_C$ 未満と判定する場合には、ステップS11に進み、停止回数 $n = n + 1$ に再設定する。そして、ステップS3に進み、上述のステップを繰り返す。他方、ステップS9において、入口側検出温度 $T_A$ 及び出口側検出温度 $T_B$ の双方が停止回数判定温度 $T_C$ 以上と判定する場合には、ステップS3に進み、上述のステップを繰り返す。

#### 【0084】

ここでは、 $T_C = 100^\circ\text{C}$ と設定している。

#### 【0085】

(実施の形態2)

実施の形態2は、実施の形態1の制御温度 $T_n$ の設定条件に変成器6の累積運転時間 $h$ を追加する実施の形態である。したがって、 $n - T_n$ データマップ以外は、実施の形態1と同様なので、水素生成装置50の構成等の説明は省略し、相違点のみを説明する。

#### 【0086】

まず、本件発明のうち実施の形態2に想到した背景となる知見を説明する。

#### 【0087】

発明者は、変成触媒体6Aの触媒活性は変成反応の累積運転時間によって低下することを見出した。以下、変成反応の累積運転時間と変成反応後の改質ガスのCO濃度との関係について説明する。

#### 【0088】

図6は、図1の変成触媒体を用いた性能試験における、変成反応の反応時間と変成反応後の改質ガスのCO濃度との関係を示す図である。図においては、所定の反応時間 $h$ 毎に変成反応後の改質ガスのCO濃度 $Xh$ を包絡線にして示している。この性能試験は、常圧固定層流通式反応管に変成触媒体6Aを設置してCO及び水蒸気を含む改質ガスを流通させた。そして、常圧固定層流通式反応管内の温度を一定に保ちつつ、変成反応を継続させ、所定の反応時間 $h$ （0時間、5000時間及び、20000時間）後に、変成反応後の改質ガスのCO濃度 $Xh$ を計測した。また、常圧固定層流通式反応管内の温度を変化させて、性能試験を繰り返した。改質ガスは、実施の形態1における性能試験と同じ条件の改質ガスを用いた。

#### 【0089】

図に示すように、反応時間 $h$ の増加に従い、CO濃度 $X_h$ は上昇している。すなわち、触媒活性は反応時間 $h$ の増加に伴い低下している。特に、常圧固定層流通式反応管内の温度、すなわち変成反応温度が低温側に設定される場合ほど、触媒活性の低下は顕著である。また、水素生成装置50を用いて長時間運転を行っても、変成反応の温度、すなわち入口側検出温度 $T_A$ 及び出口側検出温度 $T_B$ を低く設定する場合ほど変成反応後の改質ガスのCO濃度の顕著な上昇、すなわち触媒活性の低下が確認され、変成反応の温度を高く設定する場合には触媒活性の低下は軽微であった。

#### 【0090】

この知見に基づき、水素生成装置50は、変成反応の反応時間 $h$ を、変成器6、あるいは水素生成装置50の累積運転時間 $h$ に置換して動作する。すなわち、累積運転時間 $h$ の増加に伴って変成器6の変成触媒体6Aの反応温度が高くなるように調整する。

#### 【0091】

具体的には、停止回数 $n$ と累積運転時間 $h$ との触媒活性の低下条件を重畳させて判定しながら、変成反応の制御温度 $T_{nh}$ が引き上がるように水素生成装置50を動作させる。ここでは、実施の形態1と同様に、図2及び図6の性能試験結果を利用して、停止回数 $n$ と累積運転時間 $h$ とに応じた最適な制御温度 $T_{nh}$ を決定し、停止回数 $n$ と累積運転時間 $h$ とに対応する制御温度 $T_{nh}$ とをデータベース化する。そして、停止回数 $n$ と累積運転時間 $h$ とをパラメータとする制御温度 $T_{nh}$ のマトリックス（「 $n-h-T_{nh}$ 」データマップという）を作成し、水素生成装置50の運転制御に活用する。図7は、実施の形態2に係る $n-h-T_{nh}$ データマップを示す図である。図に示すように、累積運転時間 $h$ が20000時間を超えると、 $T_{nh}$ が10℃高くなるように設定している。ただし、図2及び図6からは制御温度 $T_{nh}$ を210℃以上に設定しても効果は見込まれないと判定されるので、停止回数 $n$ が2000回以上の場合には、制御温度 $T_{nh}$ は累積運転時間 $h$ の如何に関わらず210℃に設定している。

#### 【0092】

また、 $T_{nh}-X_{nh}$ データシートは、停止回数 $n$ 及び累積運転時間 $h$ の条件毎に変成触媒体6Aの性能試験を行い、その結果を利用して実施の形態1と同様に決定することが望ましい。しかし、これらの性能試験には時間を要する上、条件設定も多岐にわたる。他方、図2及び図6を比較考量すると、触媒活性の低下は図6よりも図2の方が顕著である。そこで、ここでは、CO濃度 $X_{nh}$ は、便宜的に $T_n=T_{nh}$ として、図2に示すような停止回数 $n$ による性能試験結果を利用して、 $X_n=X_{nh}$ として決定している。これによって、変成触媒体6Aの性能試験を省略することができるので、CO濃度 $X_{nh}$ の設定に要する時間的及びコスト的負担を軽減することができる。

#### 【0093】

図8は、実施の形態2に係る水素生成装置の動作例を示すフローチャートである。

#### 【0094】

図8の動作の全体構成は、図5と同じである。以下、図3及び図5の説明を引用しつつ説明する。

#### 【0095】

ステップ1において、制御装置12は、 $n-h-T_{nh}$ データマップ及び $T_{nh}-X_{nh}$ データベース（以下、2つのデータベース類と総称する）を作成する。また、 $n=1$ 及び $h=0$ に設定する。ここで、2つのデータベース類は、変成触媒体6Aを用いた性能試験結果を利用して作成される。ここでは、2つのデータベース類は制御装置12に記憶される。そして、停止回数 $n=1$ 及び $h=0$ が制御装置12に記憶される。ここで、制御装置12には、 $n=1$ 、 $h=0$ 及び2つのデータベースが予め記憶されているマイクロチップが組み込まれている。あるいは、制御装置12が入力部を有し、その入力部に $n=1$ 及び $h=0$ が入力されるとともに、所定の停止回数 $n$ 及び所定の累積運転時間 $h$ 、 $n$ 及び $h$ に対応する制御温度 $T_{nh}$ 、 $T_{nh}$ に対応するCO濃度 $X_{nh}$ が入力され、これらを用いて制御装置12が2つのデータベースを作成し、かつ記憶するように構成してもよい。

【0096】

ステップS2は、図3と同じである。ただし、累積運転時間hのカウントを開始する。

【0097】

ステップS3において、制御装置12は、 $n-h-T_n$ データベースから $T_{nh}$ を選択する。

【0098】

ステップS4において、制御装置12は、入口側検出温度 $T_A=T_{nh}$ となるように、水素生成装置50を制御する。ここでは、改質ガス冷却手段5の冷却能力の加減を制御する。

【0099】

ステップS5において、制御装置12は、 $T_{nh}-X_{nh}$ データベースから $X_{nh}$ を選択する。

【0100】

ステップS6において、制御装置12は、CO濃度 $X_{nh}$ と改質ガス流量Pとから制御空気流量 $Q_{nh}$ を演算する。

【0101】

ステップS7において、制御装置12は、供給空気流量 $Q=Q_{nh}$ となるように、水素生成装置50を制御する。ここでは、空気供給手段9Aの供給能力の加減を制御する。ステップS8及びステップS9は、図3と同じである。ただし、累積運転時間hのカウントを中断及び再開する。ここでは、制御装置12が累積運転時間hのカウントを中断及び再開を行う。

【0102】

ステップS10及びステップS11は、図5と同じである。

【0103】

以上の動作によって、発明者は、水素生成装置50において、2000回の停止回数n、及び1万時間を超す累積運転時間hを経てもCO濃度が100ppm未満の改質ガスを生成することができた。

【0104】

なお、変成触媒体6Aが新規交換されれば、停止回数nは $n=1$ に設定し直される。

【0105】

(実施の形態3)

本発明の実施の形態3に係る水素生成装置においては、実施の形態2と同様の構成であって、水素生成装置50は、改質ガスのS/C比を調節するように構成されている。具体的には、変成器6の停止回数n及び累積運転時間hの増大に従って、改質ガス中の水分を増やす、すなわち、改質ガスのS/C比を大きくする。これによって、変成反応を促進することができる(前記特許文献1参照)。

【0106】

ここでは、制御装置12が、変成器6の停止回数n及び累積運転時間hに基づいて水供給手段3Aの供給水流量及び原料供給手段2Aの原料供給量比を制御するように構成されている。例えば、制御装置12は、生成される改質ガス流量をほぼ変動させずに、水供給手段3Aの供給水流量を増大させ、原料供給手段2Aの原料供給量を減少させている。また、改質ガスの流量を調節する時には、水供給手段3Aの供給水流量と原料供給手段2Aの原料供給量との比率を維持しながら調節を行う。

【0107】

改質ガスのS/C比の具体的制御値、すなわち制御S/C比は、実施の形態1及び実施の形態2と同様にして決定する。すなわち、変成触媒体6Aの性能試験を利用して、停止回数nに応じた制御S/C比のデーターシートあるいは停止回数n及び累積運転時間hに応じた制御S/C比のデーターマップを作成し、そのデーターシートあるいはデーターマップを水素生成装置50の動作に用いている。

【0108】

また、CO濃度X<sub>n</sub>も実施の形態1と同様にして決定する、すなわち、変成触媒体6Aの性能試験を利用して、制御S/C比に応じたCO濃度X<sub>n</sub>のデータシートを作成し、そのデータシートあるいはデータマップを水素生成装置50の動作に用いている。

#### 【0109】

(実施の形態4)

図9は、本発明の実施の形態4に係る水素生成装置を模式的に示す構成図である。

#### 【0110】

実施の形態4は、実施の形態1の水素生成装置50において、改質ガス冷却手段5の構造が相違している。すなわち、実施の形態4に係る水素生成装置51は、水供給手段3Aから供給される水を用いて改質ガス流路8Aを流通する改質ガスを水冷するように変成反応制御手段5が構成されている。したがって、改質ガス冷却手段5の構造以外は、実施の形態1と同様なので、水素生成装置51のその他構成及び動作の説明は省略し、相違点のみを説明する。

#### 【0111】

水素生成装置51は、迂回水流路3Bを有している。迂回水流路3Bは、水供給手段3Aと改質ガス冷却手段5とを連通し、改質ガス冷却手段5を流通し、改質ガス冷却手段5と水流路3とを連通するように構成されている。

#### 【0112】

改質ガス冷却手段5は、迂回水流路3Bの水と改質ガス流路8Aを流通する改質ガスとが熱交換するように構成されている。そして、改質ガス冷却手段5は、迂回水流路3Bの流量を制御することによって、改質ガス流路8Aを流通する改質ガスの冷却程度を制御するように構成されている。

#### 【0113】

また、改質ガス流路8Aを流通する改質ガスと熱交換して予熱された水は、水流路3に合流して、改質器1に供給される。これによって、改質器1に供給される水温は上昇するので、改質器1において水を気化させるエネルギーが軽減され、加熱器4に投入するエネルギーを少なくすることができ、水素生成装置のエネルギー効率を高くすることができる。

#### 【0114】

(実施の形態5)

図10は、本発明の実施の形態4に係る燃料電池システムを模式的に示す構成図である。

#### 【0115】

実施の形態5に係る燃料電池システム200は、実施の形態1に係る水素生成装置50と、燃料電池100を有して構成されている。水素生成装置50により生成された改質ガスが改質ガス流路8Cを経由して燃料電池100に供給されるように構成されている。

#### 【0116】

高分子電解質型燃料電池100には、空気供給手段101Aから空気流路101を経由して空気が供給されるように構成されている。ここでは、空気供給手段101Aには公知のブローアが用いられている。

#### 【0117】

燃料電池100から排出されるオフガスはオフガス流路103を流通し、燃料電池100から排出される空気は排出空気流路104を流通するように構成されている。

#### 【0118】

オフガス流路103と排出空気流路104とは水回収器102を経由するように構成されている。

#### 【0119】

水回収器102において回収された水は回収水流路102Aを経由して水素生成装置50に供給されるように構成されている。水素生成装置50においては、水供給手段3Aに供給されるように構成されている(詳細は図示せず)。これによって、水の循環利用が可

能となり、燃料電池システム２００の資源利用効率を向上させることができる。

#### 【０１２０】

また、オフガス流路１０３は途中で分岐して水素生成装置５０に供給されるように構成されている。水素生成装置５０においては、加熱器４に燃焼用ガスとして供給されるように構成されている（詳細は図示せず）。これによって、改質ガスの有効利用が可能となり、燃料電池システムのエネルギー利用効率を向上させることができる。

#### 【０１２１】

また、公知の燃料電池システムと同様に（特許文献１参照）、水素生成装置５０の運転は燃料電池１００の運転と連動するように構成されている。例えば、原料供給手段２Ａの供給流量は、燃料電池１００の発電量に応じて調整されるように構成されている。これにより、不必要な改質ガスの生成が抑制され、効率的な燃料電池システム２００の運転が実現される。

#### 【０１２２】

また、燃料電池１００の起動停止信号が制御装置１２において検出されるように構成されている。そして、制御装置１２においては、水素生成装置５０は燃料電池１００に連動するので、燃料電池１００の起動停止信号を利用して、停止回数 $n$ をカウントし、燃料電池１００の起動停止信号に基づいて、累積運転時間 $h$ をカウントする。これによって、燃料電池システム２００の制御構造を効率的かつ合理的に構成することができる。

#### 【０１２３】

発明者は、燃料電池システム２００において、水素生成装置５０から燃料電池１００にはＣＯ濃度が低減された改質ガスを安定して供給することができ、燃料電池１００は、２０００回の起動停止、及び１万時間を超す運転時間後も安定した発電出力を維持することができた。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【０１２４】

本発明は、変成反応の停止回数に基づいて変成反応を調節するので、信頼性が高くかつ簡便な方法によって、変成反応の触媒活性の低下に応じながらＣＯの少ない改質ガスの供給性能を長く維持することができる水素生成装置及び燃料電池システムとして有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【０１２５】

【図１】本発明の実施の形態１に係る水素生成装置を模式的に示す構成図である。

【図２】図１の変成触媒体を用いた性能試験における、変成反応の停止回数と変成反応後の改質ガスのＣＯ濃度との関係を示す図である。

【図３】図１の水素生成システムの動作を示すフローチャートである。

【図４】図２の性能試験を、変成反応停止時に結露が生じないように常圧固定層流通式反応管を保温しながら実施した場合の変成反応の停止回数と変成反応後のＣＯ濃度との関係を示す図である。

【図５】変形例１に係る水素生成システムの動作例を示すフローチャートである。

【図６】図１の変成触媒体を用いた性能試験における、変成反応の反応時間と変成反応後の改質ガスのＣＯ濃度との関係を示す図である。

【図７】実施の形態２に係る $n-h-T_{n,h}$ データマップを示す図である。

【図８】本発明の実施の形態２に係る水素生成装置の動作例を示すフローチャートである。

【図９】本発明の実施の形態４に係る水素生成装置を模式的に示す構成図である。

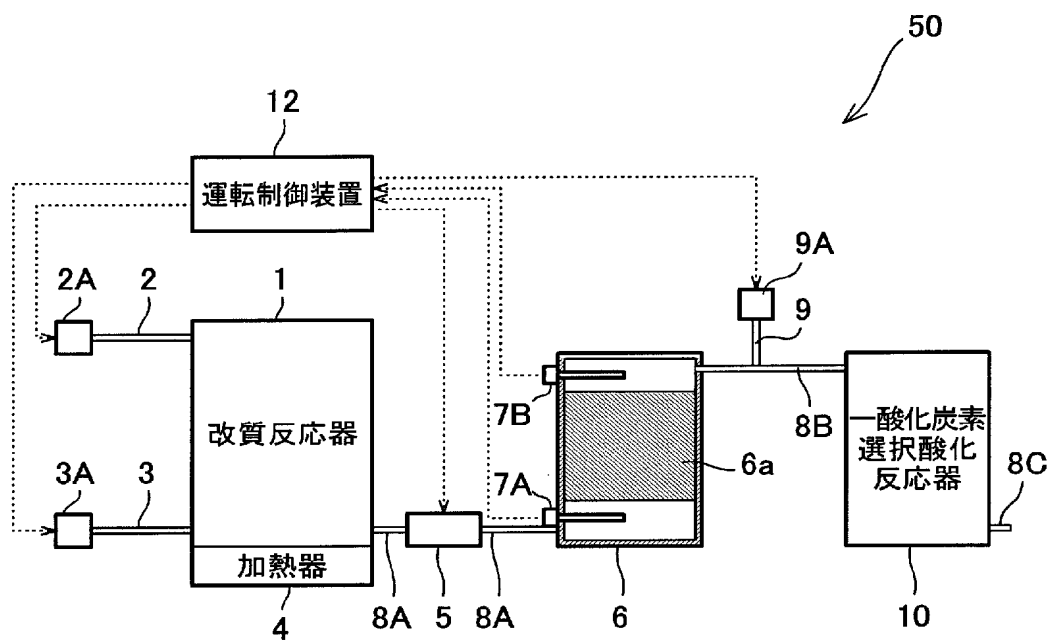
【図１０】本発明の実施の形態５に係る燃料電池システムを模式的に示す構成図である。

#### 【符号の説明】

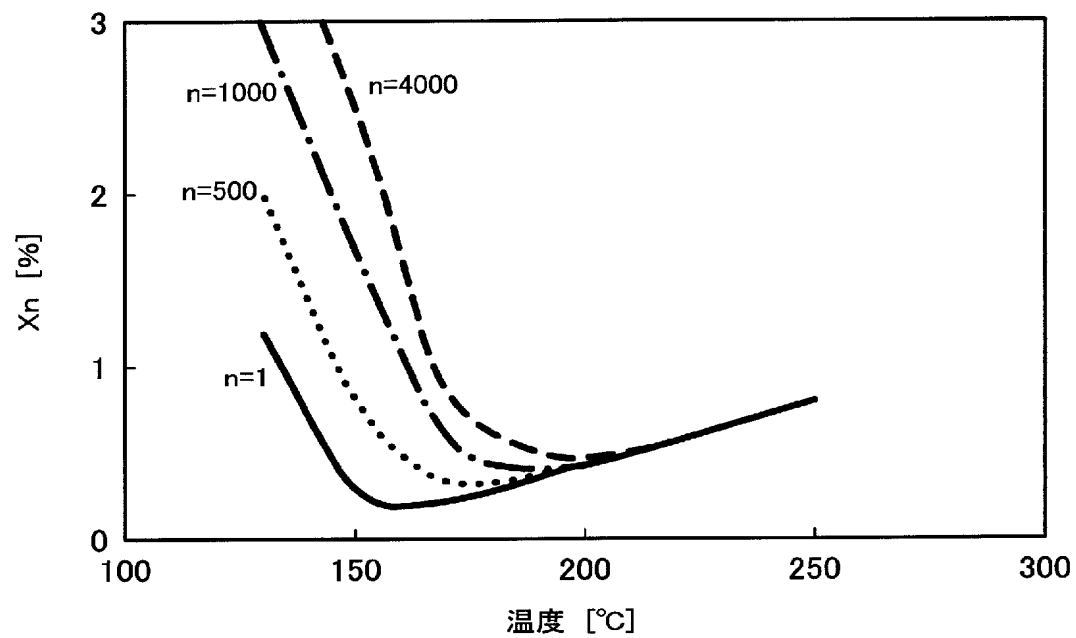
#### 【０１２６】

１ 改質器

2 原料流路  
2 A 原料供給手段  
3 水流路  
3 A 水供給手段  
3 B 迂回水流路  
4 加熱器  
5 改質ガス冷却手段  
6 変成器  
6 A 変成触媒体  
7 A 入口側温度検出器  
7 B 出口側温度検出器  
8 A、8 B、8 C、改質ガス流路  
9 空気流路  
9 A 空気供給手段  
10 一酸化炭素選択酸化器  
12 制御装置  
50、51 水素生成装置  
100 燃料電池  
101 空気流路  
101 A 空気供給手段  
102 水回収器  
102 A 回収水流路  
103 オフガス流路  
104 排出空気流路  
n 停止回数  
P 改質ガス流量  
Q 供給空気流量  
Q n、Q n h 制御空気流量  
h 累積運転時間  
T n、T n h 制御温度  
T A 入口側検出温度  
T B 出口側検出温度  
T C 停止回数判定温度  
X n C O 濃度

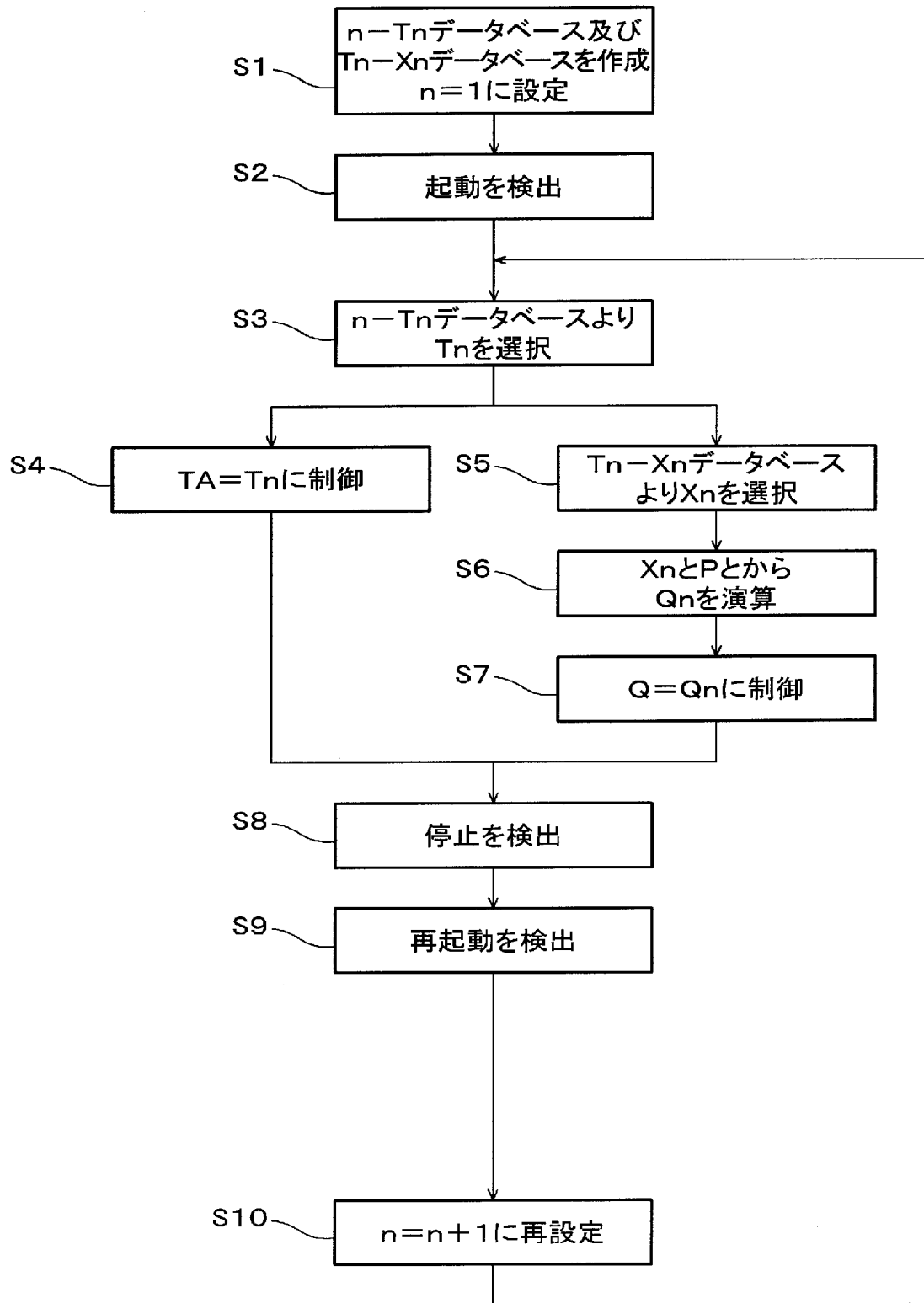


【図 2】

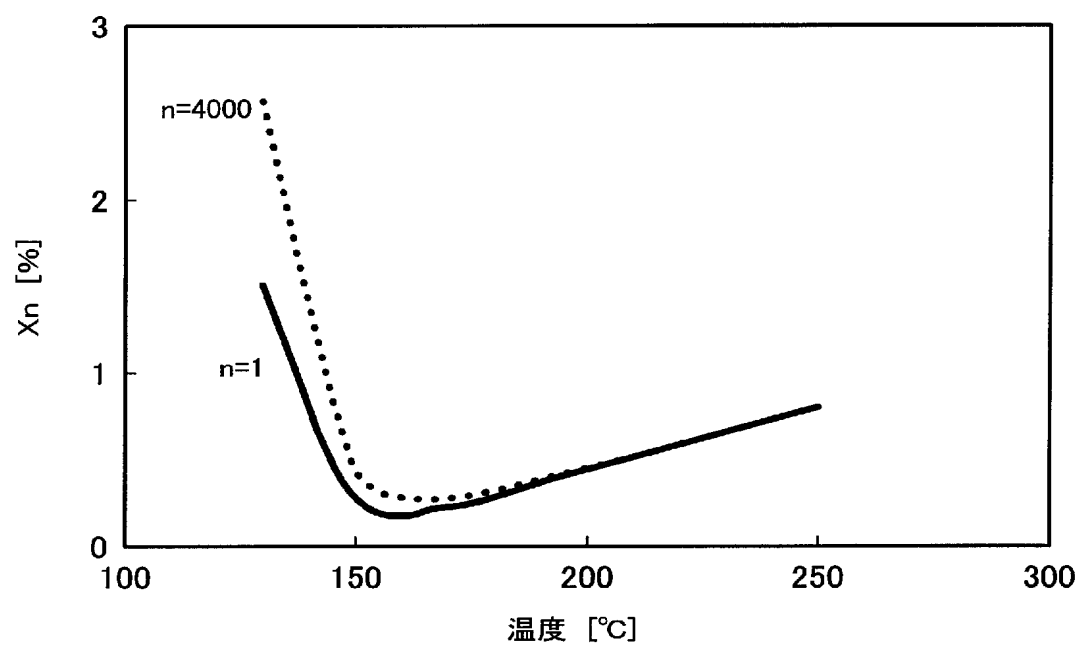




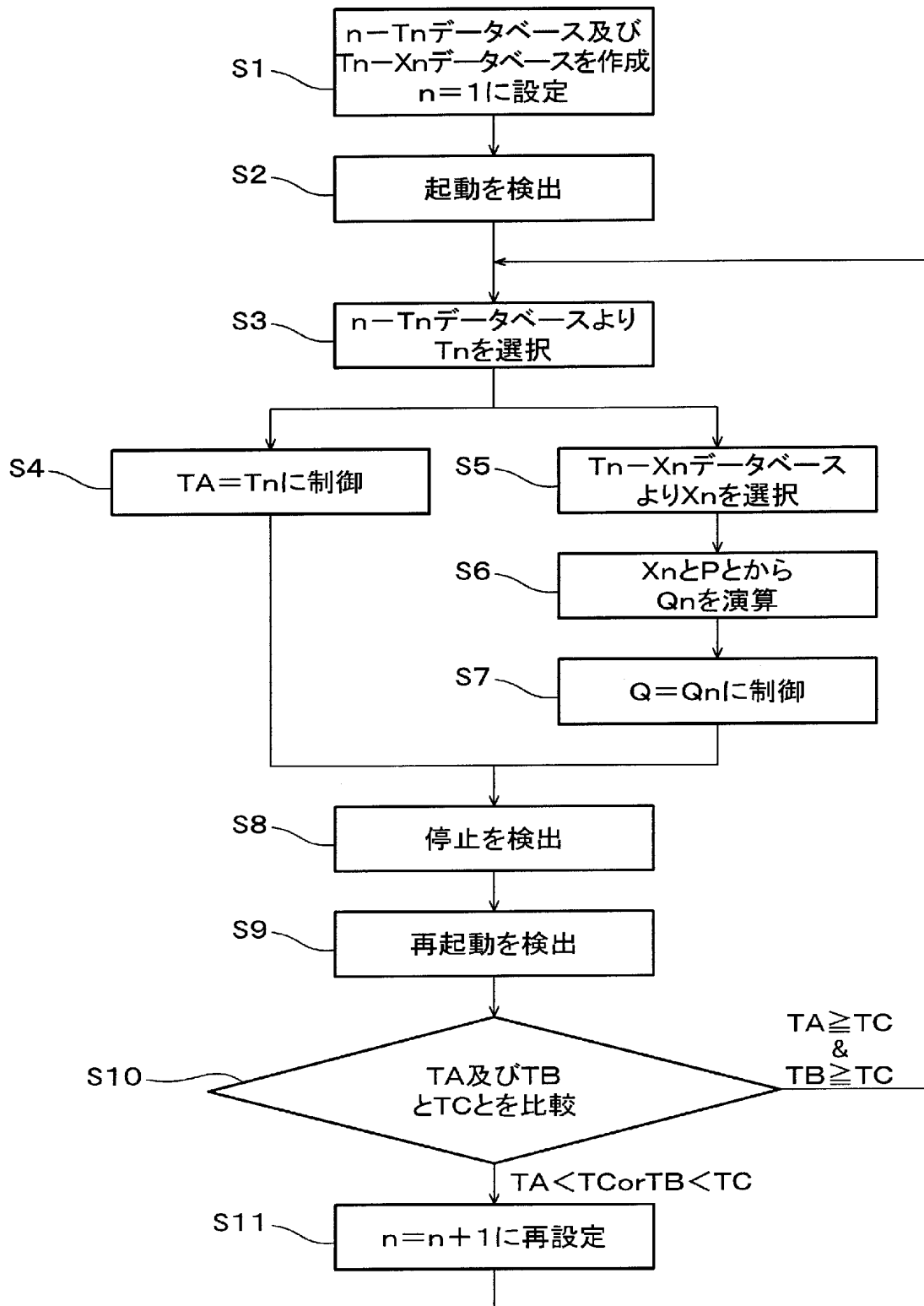
【図 3】



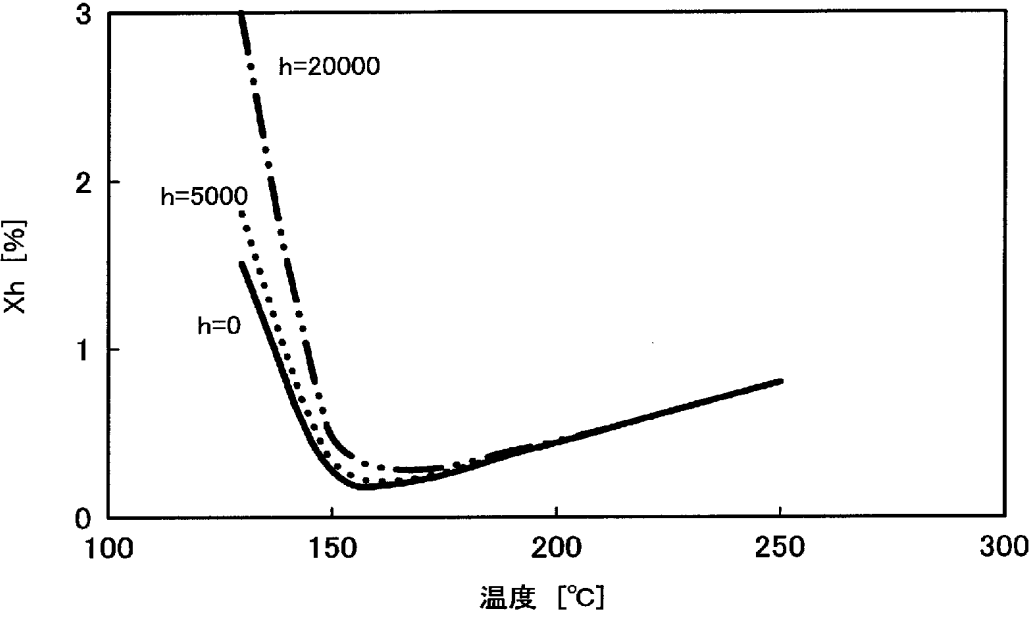
【図 4】



【図 5】

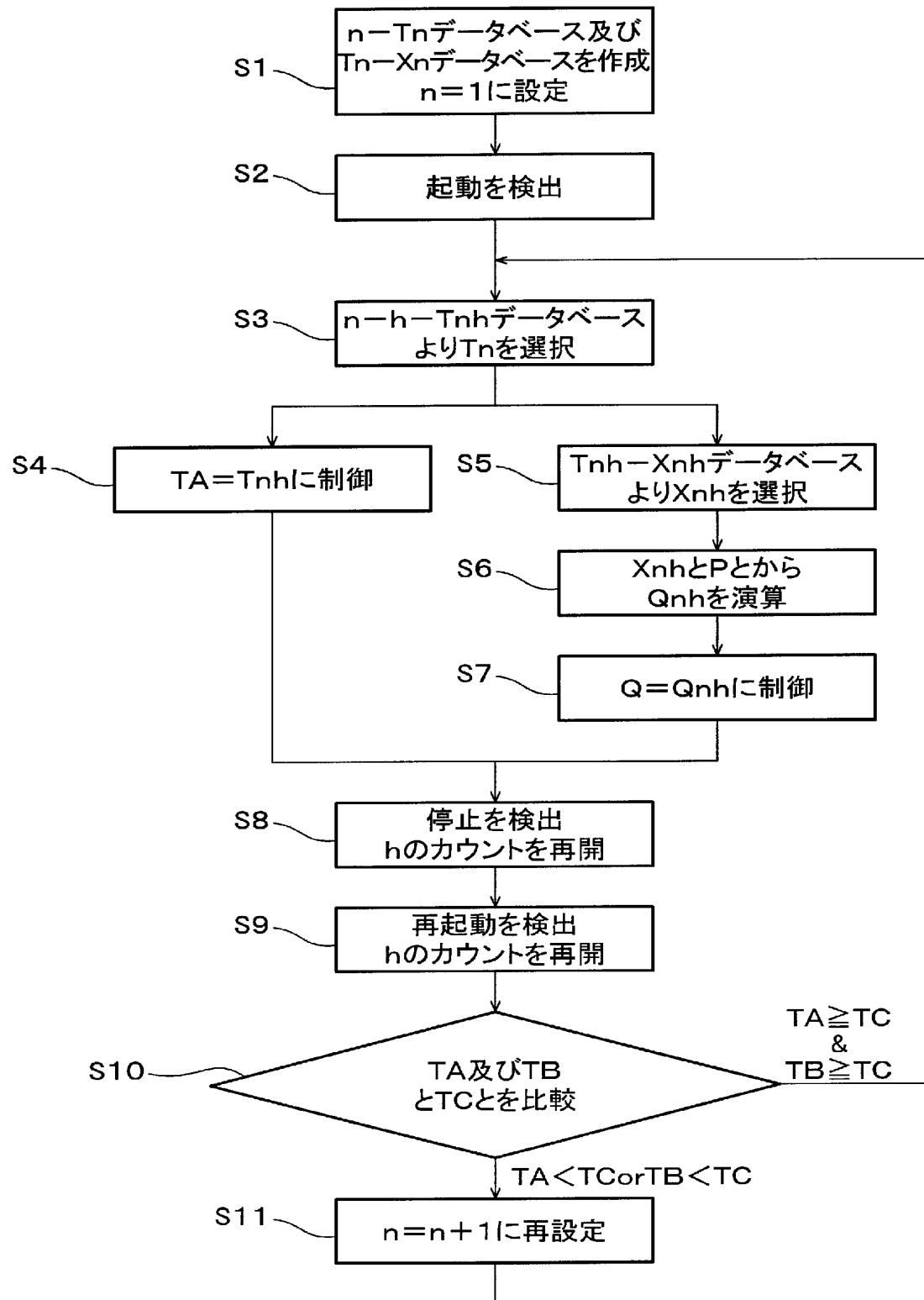


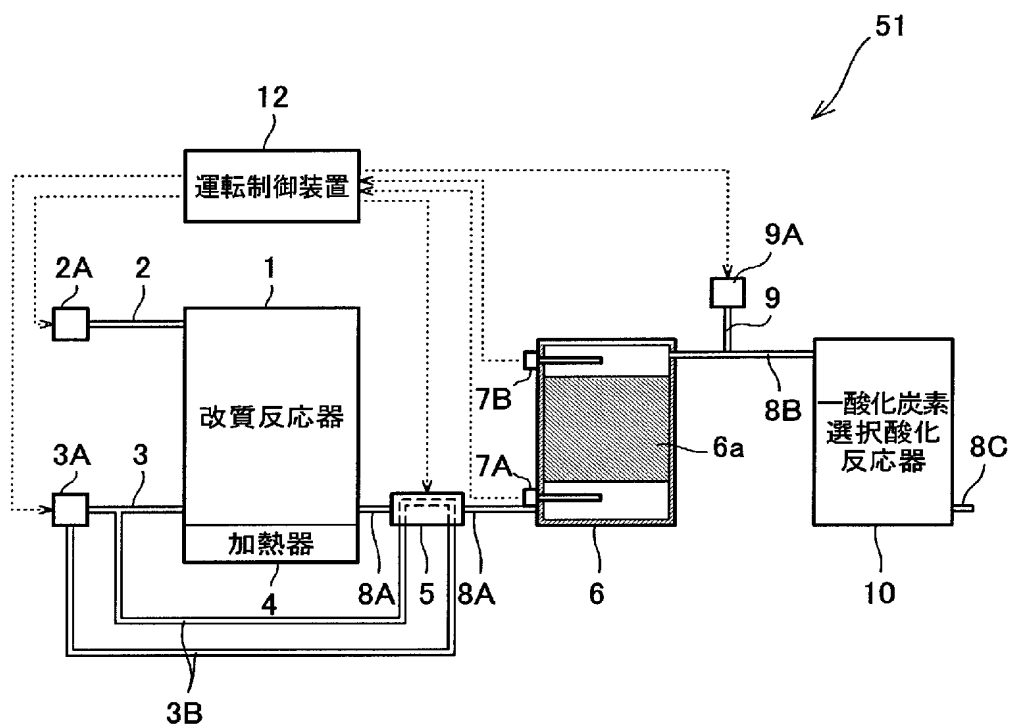
【 図 6 】

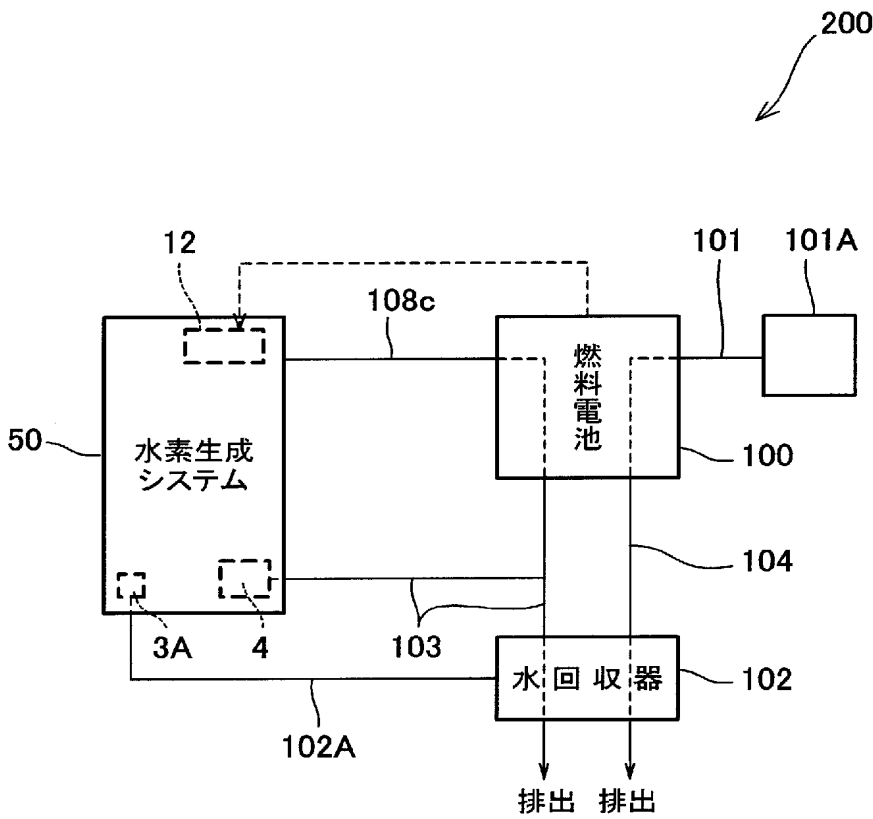


【 図 7 】

$\begin{matrix} h \\ n \end{matrix}$	$h < 19999$	$20000 \leq h$
$2000 \leq n$	210	210
$1000 \leq n < 1999$	200	210
$500 \leq n < 999$	190	200
$1 \leq n < 499$	180	190







【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 信頼性が高くかつ簡便な方法によって、変成反応の触媒活性の低下に応じながらC Oの少ない改質ガスの供給性能を長く維持することができる水素生成装置及び燃料電池システムを提供する。

【解決手段】 改質器1と、変成器6と、水供給手段3 Aと、制御装置1 2とを備え、制御装置1 2は、変成反応の停止回数をカウントし、停止回数に応じて、変成器6を流通する改質ガスの温度あるいはS／C比を上昇させる。

【選択図】 図1



【書類名】 手続補正書  
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2004-211782  
【補正をする者】  
【識別番号】 000005821  
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100065868  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 角田 嘉宏  
【電話番号】 078-321-8822

【手続補正1】

【補正対象書類名】 特許請求の範囲  
【補正対象項目名】 請求項1  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【請求項1】

水蒸気改質反応によって原料を一酸化炭素と水と水素とを含む改質ガスに改質する改質器と、

前記改質ガス中の一酸化炭素と水蒸気とが変成反応する変成器と、

前記改質器に前記水を供給する水供給手段と、

前記改質器に前記原料を供給する原料供給手段と、

制御装置とを備えている水素生成装置であって、

前記制御装置は、前記水素生成装置の停止回数をカウントし、前記停止回数に応じて、前記変成器を流通する改質ガスの温度あるいはS/C比を上昇させる、水素生成装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書  
【補正対象項目名】 0006  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【0006】

上記課題を解決するために、本発明に係る水素生成装置は、水蒸気改質反応によって原料を一酸化炭素と水と水素とを含む改質ガスに改質する改質器と、前記改質ガスが、その内部において触媒に晒されながら流通し、前記改質ガス中の一酸化炭素と水蒸気とが変成反応する変成器と、前記改質器に前記水を供給する水供給手段と、前記改質器に前記原料を供給する原料供給手段と、制御装置とを備えている水素生成装置であって、前記制御装置は、前記水素生成装置の停止回数をカウントし、前記停止回数に応じて、前記変成器を流通する改質ガスの温度あるいはS/C比を上昇させる（請求項1）。また、前記変成器に流入する前記改質ガスを冷却及び加熱する前記改質ガス温度調節手段を備え、前記制御装置は、前記改質ガス温度調節手段を制御することにより、前記停止回数に応じて、前記改質ガスの温度を上昇させるとよい（請求項2）。あるいは、前記制御装置は、前記水供給手段及び前記原料供給手段を制御することにより、前記停止回数に応じて、前記改質ガスのS/C比を上昇させるとよい（請求項3）。このような構成とすることで、変成反応の停止回数に基づいて変成反応温度あるいはS/C比が上昇されるので、信頼性が高くかつ簡便な方法によって変成反応の触媒活性の低下に応じながら、COの少ない改質ガスの供給性能を長く維持することができる。ここで、S/C比とは改質ガス中の水（H<sub>2</sub>O）と炭素（C）の分子及び原子量割合、すなわちスチーム／カーボン比のことを言う。

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社